

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-313884

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

A 6 1 L 27/00

A 6 1 L 27/00

P

A 6 1 M 29/00

A 6 1 M 29/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-122380

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月1日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目44番 1号

(71) 出願人 594026882

島田 厚

東京都世田谷区経堂 5丁目27番地 6号 藤
和シティーホームズ経堂204号

(72) 発明者 島田 厚

東京都世田谷区経堂 5丁目27番地 6号204

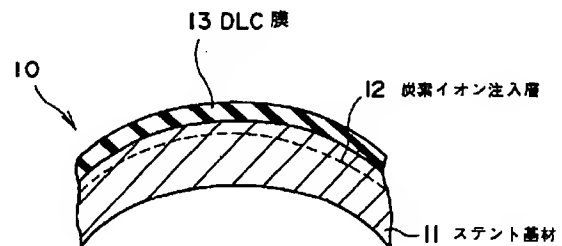
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外 5名)

(54) 【発明の名称】 生体留置用ステント

(57) 【要約】

【課題】 剥離しにくく遊離炭素の含有量が少ないDLC膜を被覆した生体留置用ステントを提供する。

【解決手段】 ステント基材(11)と、ステント基材(11)の表面に形成された炭素イオン注入層(12)と、炭素イオン注入層(12)の上に成膜されたダイヤモンドライクカーボン膜(13)と有する生体留置用ステント(10)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステント基材と、ステント基材の少なくとも表面の一部に注入された炭素イオン注入層と、該炭素イオン注入層の上に成膜されたダイヤモンドライクカーボン膜とを具備したことを特徴とする生体留置用ステント。

【請求項2】 ダイヤモンドライクカーボン膜が積層されていることを特徴とする請求項1記載の生体留置用ステント。

【請求項3】 ステント基材の少なくとも内面にダイヤモンドライクカーボン膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の生体留置用ステント。

【請求項4】 ステント基材の外面および内面にダイヤモンドライクカーボン膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の生体留置用ステント。

【請求項5】 ダイヤモンドライクカーボン膜の全膜厚が0.1～2 μ mであることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載の生体留置用ステント。

【請求項6】 ダイヤモンドライクカーボン膜が、炭素イオン注入と成膜を繰り返すことにより形成されていることを特徴とする請求項1乃至5いずれか記載の生体留置用ステント。

【請求項7】 多層のダイヤモンドライクカーボン膜が、炭素イオン注入と成膜を繰り返した後に炭素蒸着を中断し、再び炭素イオン注入と成膜を繰り返すことにより形成されていることを特徴とする請求項1乃至6いずれか記載の生体留置用ステント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、血管、胆管、気管、食道、尿道、その他の臓器などの生体内に生じた狭窄部の改善に使用される生体内留置用ステントに関する。

【0002】

【従来の技術】ステントは血管あるいは他の切開管腔の部分を開いた状態に維持するための管形状の装置であり、例えば血管などの狭窄部の改善に用いられる。ステントは、機能及び留置方法によってセルフエクspandブルステントとバルーンエクspandブルステントに区別される。バルーンエクspandブルステントは、ステント自体に拡張機能はなく、ステントを目的部位に挿入した後、目的部位のほぼ正常な管径までステント内に配置したバルーンを拡張させ、バルーンの拡張力によりステントを拡大（塑性変形）させ、目的部位の内面に密着状態で固定する。

【0003】ステントは生体適合性および血液に対する抗血栓性を有することが重要である。そこで、ステントの表面を抗血栓性を有する材料で被覆することが一般的に実施されている。このような抗血栓性被覆として、例えばダイヤモンドライクカーボン（DLC）と呼ばれる

非晶質のカーボン膜が着目されている。DLC膜はダイヤモンドに近い物性を有し、抗血栓性だけでなく、耐薬品性、耐摩耗性、絶縁性等に優れている。DLC膜は、各種のPVD（物理的蒸着法）またはCVD（化学的蒸着法）によって成膜される。特に、量産方法として多用されているのは、イオン化蒸着法と高周波プラズマCVD法である。

【0004】しかし、従来のDLC膜は曲面に被覆することが難しく、また基材との密着性が低いため、特にステントに被覆した場合に拡張時に塑性変形するとDLC膜がステント基材から剥離しやすいという問題が生じた。

【0005】また、従来のDLC膜は遊離炭素やグラファイト構造を有する部分が多量に含まれており、黒ずんで見える。遊離炭素とは成膜過程において表面に付着または膜内に取り込まれた非結合の炭素あるいは炭素塊である。こうした遊離炭素は、ステントを生体内に留置させた際に生体内で異物反応を起こす原因となる。

【0006】さらに、従来は外面だけでなく内面にもDLC膜を被覆したステントを製造することは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、剥離しにくく遊離炭素の含有量が少ないDLC膜を外面だけでなく内面にも被覆した生体留置用ステントを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の生体留置用ステントは、ステント基材と、ステント基材の少なくとも表面の一部に注入された炭素イオン注入層と、該炭素イオン注入層の上に成膜されたダイヤモンドライクカーボン膜とを具備したことを特徴とする。

【0009】本発明の生体留置用ステントでは、ダイヤモンドライクカーボン膜を積層することが好ましい。また、ダイヤモンドライクカーボン膜はステント基材の少なくとも内面、さらに外面および内面に形成することが好ましい。本発明においてはダイヤモンドライクカーボン膜の全膜厚は0.1～2 μ mが好適である。

【0010】

【発明の実施の形態】図1は本発明の生体留置用ステントの表面状態を示す断面図である。図1に示すように、本発明のステント10は、ステント基材11と、ステント基材11の表面に形成された炭素イオン注入層12と、ステント基材11上に成膜されたダイヤモンドライクカーボン（DLC）層13を有する。

【0011】本発明のステント10では、ステント基材11表面に炭素イオン注入層12が形成され、この炭素イオン注入層12上にDLC膜13が形成されているので、DLC膜13の密着性が良好であり、ステント10が拡張されたときにもDLC膜13が剥離しにくい。ま

た、後述するように本発明のステントではDLC膜13への遊離炭素の混入を防止し、かつDLC膜13をステント基材11の外面だけでなく内面にも成膜できるので、血管壁との生体適合性および血液に対する抗血栓性を向上できる。

【0012】本発明に係る生体留置用ステントの全体的な構造の一例を図2および図3を参照して説明する。図2は管状に形成されたステントの正面図、図3は図2のステントの軸方向に沿って切断して展開した展開図である。図2および図3に示すステント10では、その中心軸を取り囲むように、それぞれほぼ菱形で中央部が開口した複数（この例では5個）の構成要素21（21a, 21b, 21c, 21d, 21e）が配列され、各構成要素21の側部が接続部22（22a, 22b, 22c, 22d, 22e）によって接続されて環状ユニット23を構成している。各構成要素21は軸方向の寸法が円周方向の寸法よりも長くなっている。なお、構成要素21の形状は、菱形に限らず、ほぼ楕円状または菱形以外の多角形状でもよい。そして、すべての構成要素21はステント10の中心軸からほぼ等距離となるように配置され、5個の構成要素21で円形をなすように円周方向に湾曲している。ステント10の軸方向には複数（この例では8個）の環状ユニット23a, 23b, 23c, 23d, 23e, 23f, 23g, 23hが配列され、互いに隣り合う環状ユニット23は接続部21どうしを連結する連結部24（24a, 24b, 24c, 24d, 24e, 24f, 24g）により1個所で連結されて全体で管状体をなしている。連結部23はステント10の中心軸に対して若干斜めに（この例では約12°）傾斜して延びており、各連結部23はステント10の円周方向に沿って螺旋状に配置されている。

【0013】なお、ステント10の両端部の環状ユニット23を構成する構成要素21は、端部において十分な拡張力を得るとともに、血管内壁およびバルーンに与える損傷を少なくするために、端部がほぼ半楕円状となっている。

【0014】ステント10は、生体内へ挿入するのに適した直径を有し、管状体の内部から外方に広がる力が与えられたときに伸長する。このステント10では、1つの環状ユニット22に含まれる隣接する2つの構成要素21の間に形成されるほぼV字状または台形状の空間に、隣接する環状ユニット22の構成要素21の端部が侵入している。このようにステント10の円周方向に沿って構成要素21の端部が重なった状態になっているため、所定の長さのステント10の軸方向に沿って多くの環状ユニット23を配置することができる。したがって、ステント10を拡張させたときに、個々の構成要素21のステント10の軸方向に沿う長さが短くなっても、ステント10の側面における隙間の増加が少なく、より確実に血管の狭窄部を拡張でき、かつその状態を良

好に維持できる。また、連結部23がステント10の円周方向に沿って螺旋状に配置されており、連続して直線をなすように延びていないので、1つの環状ユニット22が血管に追従するように変化したときの負荷が隣り合わない環状ユニット22にまで伝達されるのを抑制でき、個々の環状ユニット22を独立して拡張させることができる。

【0015】ステント10の非拡張時の直径は1.2～1.8mm程度が好適であり、特に1.3～1.6mmがより好ましい。1つの構成要素21の軸方向の長さは1.5～4.0mm程度が好適であり、特に2.0～3.0mmがより好ましい。互いに隣り合う環状ユニット23の構成要素21どうしが軸方向に沿って重なり合う部分の長さは0.5～1mmが好適である。それぞれ互いに隣り合う環状ユニット23に含まれる、互いに隣り合う構成要素21どうしの中心間の距離は、1.3～2.5mmが好適である。連結部24はステント20の中心軸に対して0°～30°程度傾斜していることが好ましく、特に5°～25°傾斜していることがより好ましい。連結部24の長さは1.4～2.7mmが好適である。環状ユニット23の数は6～10が好適である。

【0016】ステント10の中央部の環状ユニット23を構成する構成要素21の肉厚は、0.05～0.12mm程度、特に0.06～0.10mmが好適である。ステント10の両端部の環状ユニット23を構成する構成要素21の肉厚は、中央部の環状ユニット23を構成する構成要素21の肉厚の3/5～4/5程度、具体的には0.05～0.07mm程度が好適である。

【0017】ステント基材の材質としては、ある程度の生体適合性を有するものが好ましい。例えば、ステンレス鋼、タンタルもしくはタンタル合金、プラチナもしくはプラチナ合金、金もしくは金合金、またはコバルトベース合金などが用いられる。ステンレス鋼としては、最も耐食性の良好なSUS316Lが好適である。

【0018】図2および図3に示すような形状のステントは、上記のような材質からなるパイプを、レーザー加工などの方法により加工することにより製造することができる。加工により最終的な形状を有するステントを得た後、焼きなましすることが好ましい。焼きなましを行うことにより、ステント全体の柔軟性および可塑性が向上し、屈曲した血管内での留置性が良好になる。この結果、ステントを拡張した後に拡張前の形状に復元しようとする力、特に屈曲した血管部位で拡張した後に直線状の形状に復帰しようとする力が減少し、屈曲した血管内壁に与える物理的刺激が減少するとともに、再狭窄の要因を減少させることができる。焼きなましは、ステント表面に酸化被膜が形成されないように、不活性ガス（例えばアルゴンガス）雰囲気下において行い、900～1200℃に加熱した後、ゆっくりと冷却することが好ましい。ステント形状に加工した後、金やプラチナなどの

貴金属のメッキを施してもよい。

【0019】ここでは、バルーンエクスパンドブルステントを説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、セルフエクスパンドブルステント等にも適用可能である。

【0020】本発明に係るステントは、図4および図5に示すような装置を用いて製造される。図4は縦断面図、図5は横断面図である。この装置は、プラズマをベースにしたイオン注入と、プラズマをベースにした成膜とを繰り返して行うものである。

【0021】真空容器31は排気ポンプ32によって排気され、真空容器31内にはガス源33からアルゴンなどの不活性ガスやあるいは水素ガス等が導入される。真空容器31の底部には軸受34により軸支された回転軸35が挿入され、その上端にホルダ36が取り付けられている。回転軸35はモーター37により回転される。管状のステント基材11はホルダ36上に保持されて回転される。ステント基材11を囲むように真空容器31の5個所にカーボンからなるカソード38を備えたアーク式蒸発源39が設けられている。それぞれのアーク式蒸発源39とアノードを兼ねる真空容器31との間には、アーク放電電圧を供給するアーク電源40とアーク放電電圧の印加をオン・オフするためのスイッチ41が設けられている。また、真空容器31と回転軸35との間には、基材11に真空容器31の電位を基準にして負のパルス状バイアス電圧を印加するためのバイアス電源42とパルス状バイアス電圧の印加をオン・オフするためのスイッチ43が設けられている。

【0022】本発明のステントを製造するには、アーク電源40からアーク式蒸発源39に真空容器31の電位を基準にして負の直流アーク放電電圧 V_A を印加するとともに、バイアス電源42からステント基材11に真空容器31の電位を基準にして負のパルスバイアス電圧 V_B を印加する。図6(A)に直流アーク放電電圧 V_A の波形図を、図6(B)にパルスバイアス電圧 V_B の波形図をそれぞれ示す。

【0023】この装置を用いたステント基材へのDLC膜の成膜は以下のようにして行われる。アーク電源40からアーク式蒸発源39にアーク放電電圧が印加されると、アーク放電が起こる。直流アーク放電電圧 V_A が印加されている間、各アーク式蒸発源39におけるアーク放電は持続し、炭素からなる各カソード38の近傍に炭素イオンを含むプラズマ50が生成される。この状態で、パルスバイアス電源42からステント基材11へ負のパルスバイアス電圧が印加されると、ステント基材11へ炭素イオン注入とDLC膜の堆積とが交互に行われる。すなわち、パルスバイアス電圧 V_B が印加されている期間(パルス幅 W)中は、ステント基材11の表面に沿ってできるプラズマシースを通して炭素イオンが加速されて引き出され、ステント基材11表面に対して概ね

垂直方向にイオン注入される。このイオン注入によってステント基材11表面に炭素イオン注入層(境界層)12が形成される。パルスバイアス電圧 V_B が印加されていない期間中は、炭素イオン注入層12の上に炭素イオンが堆積してDLC膜13が形成される。

【0024】以上のように、炭素イオン注入とDLC膜の成膜を交互に繰り返して積層するので、DLC膜の密着強度が向上し、耐剥離強度を向上させる。また、複数のアーク式蒸発源をステント基材11を囲むように配置しており、しかもプラズマはカソード近傍の空間に広がるので、ステント基材11の周囲から炭素イオンを注入することができる。このため、三次元的に複雑な形状を有するステント基材の外面だけでなく内面に対しても炭素イオンを注入することができる。

【0025】図6(B)のパルスバイアス電圧の大きさは、 $-5\text{ kV} \sim -200\text{ kV}$ が好ましく、 $-30\text{ kV} \sim -125\text{ kV}$ がより好ましい。また、パルスバイアス電圧のパルス幅を適切に設定することにより、ブレイクダウンをもたらすことなくステント基材11に大きな負バイアス電圧を印加することができる。この観点から、パルス幅 W は $10\mu\text{s} \sim 10\text{ms}$ が好ましく、 $10\mu\text{s} \sim 100\mu\text{s}$ がより好ましい。周波数は $100\text{ Hz} \sim 10\text{ kHz}$ が好ましく、 $100\text{ Hz} \sim 2\text{ kHz}$ がより好ましい。

【0026】なお、一度の工程で膜厚の厚いDLC膜を形成すると、真空容器中で遊離炭素が生成してDLC膜中に取り込まれたり表面に付着しやすくなる。遊離炭素の生成を抑制するためには、所望の膜厚のDLC膜を複数回に分け、多層のDLC膜を積層することが好ましい。すなわち、一度の工程で膜厚の薄いDLC膜を形成し、スイッチ41、43を制御して図6(A)および(B)の右端に示すように直流アーク放電電圧およびパルスバイアス電圧をオフしてイオン注入及びDLC膜の形成を中断した後、再びイオン注入及びDLC膜の形成を行うというように形成と非形成を複数回繰り返すことが好ましい。ここで、DLC膜13の全膜厚は $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ がより好ましい。これは、DLC膜13の全膜厚が $2\mu\text{m}$ を超えると、ステントが拡張したときに剥離しやすくなるためである。そして、形成および非形成を $2 \sim 10$ 回好ましくは $5 \sim 10$ 回繰り返して多層のDLC膜とすることが好ましい。このように、形成を中断した後、再び形成する場合にも、炭素イオンのイオン注入が行われるので各層のDLC膜の密着性も良好である。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように本発明のステントは、ステント基材の表面に炭素イオン注入層を形成し、その上にDLC膜が形成されているので、DLC膜の密着性が良好でありステントの拡張時におけるDLC膜の剥離を防止することができる。また、本発明では遊離炭

7

素の含有が少なくDLC膜をステント基材の外周および内面に成膜することができるので、非常に良好な生体適合性および抗血栓性を示すステントを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るステントの表面状態を示す断面図。

【図2】本発明に係るステントの正面図。

【図3】図2のステントの展開図。

【図4】本発明に係るステントを製造するために用いられる装置の縦断面図。

【図5】本発明に係るステントを製造するために用いられる装置の横断面図。

【図6】直流アーク放電電圧およびパルスバイアス電圧の波形図。

【符号の説明】

10…ステント

11…ステント基材

12…炭素イオン注入層

13…ダイヤモンドライクカーボン膜

21…構成要素

22…接続部

23…環状ユニット

24…連結部

31…真空容器

32…排気ポンプ

33…ガス源

34…軸受

35…回転軸

36…ホルダ

37…モーター

38…カソード

39…アーク式蒸発源

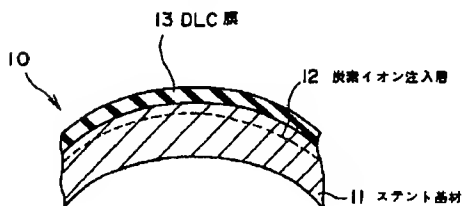
40…アーク電源

41…スイッチ

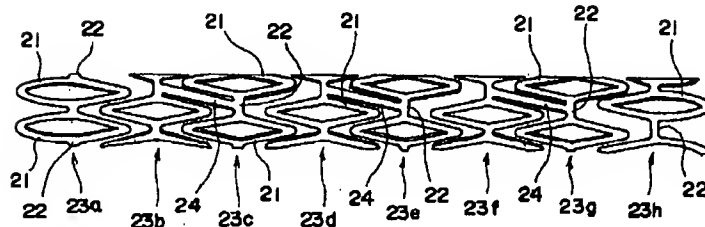
42…バイアス電源

43…スイッチ

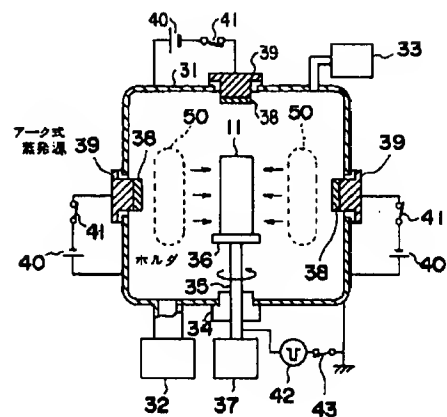
【図1】



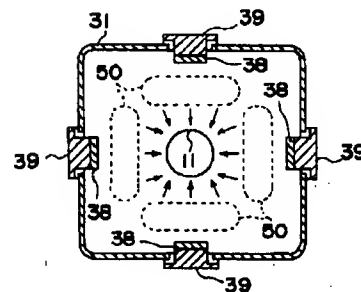
【図2】



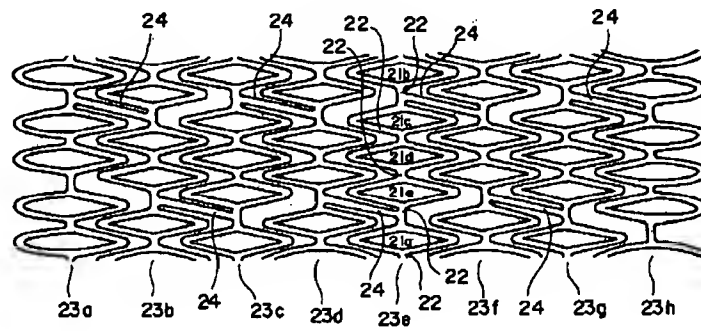
【図4】



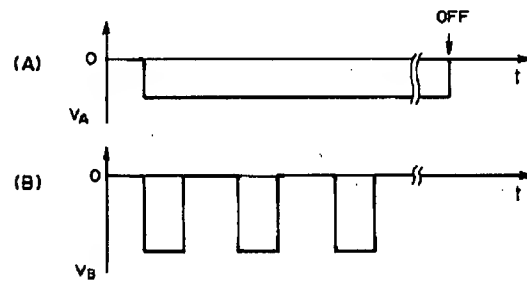
【図5】



【図3】



【図6】



PTO 07-3416

Japanese Patent

11313884

Stent for Intravital Placement

[生体留置用ステント]

Atsushi Shimada

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

March 2007

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Japan
<u>Document No.</u>	:	11-313884
<u>Document Type</u>	:	Patent
<u>Language</u>	:	Japanese
<u>Inventor</u>	:	Atsushi Shimada
<u>Applicant</u>	:	Terumo Co., Ltd.
<u>IPC</u>	:	
<u>Application Date</u>	:	May 1, 1998
<u>Publication Date</u>	:	November 16, 1999
<u>Foreign Language Title</u>	:	生体留置用ステント
<u>English Title</u>	:	Stent for Intravital Placement

[54][Title of the Invention]

Stent for Intravital Placement

[57] [Abstract]

[Objective] To provide a DLC-coated stent for intravital placement, wherein said DLC film is difficult to peel off and has a low content of free carbons.

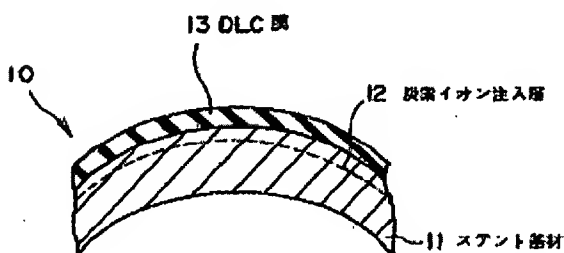
[Means to Achieve the Objective] A stent (10) for intravital placement comprised of stent substrate (11), carbon ion implantation layer (12) which is formed on the surface of said stent substrate (11) and diamond-like carbon film (13) which is formed on said carbon ion implantation layer (12).

[Figure]

13: DLC film

12: carbon ion implantation layer

11: stent substrate



¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

[What is Claimed is:]

[Claim 1]

A stent for intravital placement, characterized in that said stent is comprised of a stent substrate, a carbon ion implantation layer which is implanted in at least one part of the surface of said stent substrate and a diamond-like carbon film, which is formed on said carbon ion implantation layer.

[Claim 2]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1, characterized in that said diamond-like carbon film is a laminated layer.

[Claim 3]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1 or 2, characterized in that said diamond-like carbon film is formed at least on the inner surface of said stent substrate.

[Claim 4]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1 or 2, characterized in that said diamond-like carbon film is formed on the outer surface and the inner surface of said stent substrate.

[Claim 5]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1 or 3, characterized in that the thickness of said diamond-like carbon film is 0.1 to 2 μm .

[Claim 6]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1 or 5, characterized in that said diamond-like carbon film is formed by repeating the carbon ion implantation and coating process.

[Claim 7]

The stent for intravital placement as set forth in claim 1 or 6, characterized in that said multilayer diamond-like carbon film is formed by a process wherein, after the carbon ion implantation and coating process is repeated, the carbon vapor deposition is interrupted and then the carbon ion implantation and coating process is repeated again.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a stent for intravital placement which is used for improving stenosis parts in a living body such as blood vessels, bile ducts, trachea, esophagus, urethra and other organs.

[0002]

[Prior Arts]

A stent is a tubular device for keeping blood vessels and other dissected lumens open and used to improve stenosis parts such as blood vessels. The stent is classified into a self-expandable stent and a balloon-expandable stent depending on the functions and

placement methods. The balloon-expandable stent does not have a expanding function. In the balloon-expandable stent, after the stent is inserted into the target part, the balloon placed inside the stent is expanded to the almost normal tube diameter of said target part and the stent is enlarged (plastic deformation) by the expansive force of the balloon thereby fixing the stent to the inner surface of said target part.

[0003]

It is important for the stent to have biocompatibility and an antithrombotic property. Therefore, it is a common practice to coat the surface of the stent with materials having an antithrombotic property. As this type of antithrombotic coating, attention has been paid to an amorphous carbon film called diamond-like carbon (DLC). The DLC film has a property similar to diamond and has not only an antithrombotic property but also chemical resistance, abrasion resistance and an insulation property. The DLC film is formed by using various types of PVD (physical vapor deposition) or CVD (chemical vapor deposition). Especially, ionized evaporation and high-frequency plasma CVD are widely used as the methods for the mass-production.

[0004]

However, the above described conventional DLC films are difficult to coat on curved surfaces. Especially in the case where DLC films are coated on a stent, due to their low adhesiveness to the stent

substrate, when their plastic is deformed during the expansion process, they are easily peeled off from the stent substrate.

[0005]

Furthermore, the conventional DLC films contain a large amount of parts with free carbons and graphite structures, which makes them look darkly. Free carbons are nonbonded carbons or carbon mass, which is attached to the surface or ingested into the DLC film in the process of forming the film. The above described free carbons are the cause for xenophobic reaction when the stent is placed within the living body.

[0006]

Moreover, conventionally, it is difficult to manufacture a stent wherein, in addition to the outer surface of said stent, the inner surface is coated with the DLC film.

[0007]

[Objective to be Achieved by the Invention]

The objective of the present invention is to provide a stent for intravital placement wherein the DLC films are coated not only with the outer surface of said stent but also with its inner surface and said DLC film is difficult to peel off and has a low content of free carbons.

[0008]

[Means to Achieve the Objective]

The stent for intravital placement of the present invention is characterized in that said stent is comprised of a stent substrate, a carbon ion implantation layer which is implanted at least in one part of the surface of said stent substrate and a diamond-like carbon film, which is formed on said carbon ion implantation layer.

[0009]

In the stent for intravital placement of the present invention, the diamond-like carbon film is preferably a laminated layer. Also, the diamond-like carbon film is formed at least on the inner surface of said stent substrate, or preferably, both the outer surface and the inner surface of said stent substrate. According to the present invention, the thickness of said diamond-like carbon film is preferably 0.1 to 2 μm .

[0010]

[Preferred Embodiment of the Invention]

Figure 1 is a cross-sectional view illustrating the surface of the stent for intravital placement of the present invention. As shown in Figure 1, stent 10 of the present invention is comprised of stent substrate 11, carbon ion implantation layer 12, which is formed on the surface of said stent substrate 11 and diamond-like carbon (DLC) layer 13, which is formed on said carbon ion implantation layer 12.

[0011]

In stent 10 of the present invention, carbon ion implantation layer 12 is formed on the surface of stent substrate 11 and DLC film 13 is formed on said carbon ion implantation layer 12. Therefore, the adhesiveness of DLC film 13 is favorable and DLC film 13 is difficult to peel off even when stent 10 is expanded.

/3

Also, as described below, in the stent of the present invention, incorporation of free carbons into DLC film 13 is prevented and DLC film 13 can be formed not only in the outer surface of stent substrate 11 but also in its inner surface. Therefore, it is possible to improve biocompatibility with the blood vessel wall and the antithrombotic property.

[0012]

By referring to Figures 2 and 3, an example of the entire structure of the stent for intravital placement of the present invention will be described. Figure 2 is a front view of the stent which is formed in a tubular shape and Figure 3 is a development view which is cut and developed along the axial direction of the stent of Figure 2. In stent 10 of Figures 2 and 3, a plurality of (in this example, five) components 21 (21a, 21b, 21c, 21d and 21e), which are shaped in rhomboids having open centers, are arranged encircling the center axis of stent 10 and the side parts of each component 21 is connected to connecting parts 22 (22a, 22b, 22c, 22d and 22e) thereby forming

circular units 23. The lengths of each component 21 are longer in their axial direction than in their circumferential direction. Here, the shape of component 21 is not limited to a rhomboid but may be an ellipse or a polygon other than a rhomboid. All components 21 are arranged in places having almost the same distance from the center axis of stent 10 and five components 21 form a curvature in the circumferential direction so as to create a circle. A plurality of (in this example, eight) of circular units 23a, 23b, 23c, 23d, 23e, 23f, 23g and 23h are arranged in the axial direction of stent 10. Each of circular units 23 is connected to its adjacent circular unit by connecting parts 24 (24a, 24b, 24c, 24d, 24e, 24f and 24g), which connect each of connecting parts 21 thereby forming a tubular body as a whole. Connecting parts 23 are extended slightly diagonally to the center axis of stent 10 (in this example, about 12 °) and each of connecting parts 23 is arranged spirally along the circumferential direction of stent 10.

[0013]

Here, the edge parts of components 21, which constitute the circular units on the two edges of stent 10, are shaped in semiellipses so as to give sufficient expanding properties to said edges and decrease damage to the blood vessel wall and the balloon.

[0014]

Stent 10 has a diameter suitable for inserting itself into the living body and is extended when a force expanding outwards is given from

the inside of the tubular body. In the above described stent 10, an edge part of component 21 of circular unit 22 penetrates a V-shaped or trapezoid-shaped space which is formed between two different components 21, which are adjacent to each other and contained in another circular unit 22, which is adjacent to first circular unit 22. In this way, the edge parts of components 21 are overlapped in the circumferential direction of stent 10. Therefore, it is possible to arrange many circular units 23 along the axial direction of stent 10 with a predetermined length. As a result, even when stent 10 is extended and the lengths of each component 21 in the axial direction of stent 10 are decreased, the gaps on the side surface of stent 10 are not increased thereby making it possible to more securely expand the stenosis parts of blood vessels and favorably maintain the expanded states. Also, connecting parts 23 are arranged spirally along the circumferential direction of stent 10, but not continuously extended to make a straight line. As a result, when one circular unit 22 is changed to follow a blood vessel and consequently generates a burden, it is possible to prevent said burden from transmitting to other circular units 22, which are not adjacent to first circular unit 22, and independently expand each of circular units 22.

[0015]

The diameter of stent 10, when it is not expanded, is preferably about 1.2 to 1.8 mm, more preferably, 1.3 to 1.6 mm. The length

of component 21 in the axial direction of stent 10 is preferably about 1.5 to 4.0 mm, or more preferably, 2.0 to 2.0 mm. The length of the parts where two components 21 of two adjacent circular units 23 are overlapped in the axial direction of stent 10, is preferably 0.5 to 1 mm. The distance between each center point of two adjacent components 21 which are contained in two adjacent circular units 23, is preferably 1.3 to 2.5 mm. Connecting parts 24 are preferably inclined to the center axis of stent 20[10] by about 0 to 30 °, or more preferably, 5 to 25 °. The length of connecting part 24 is preferably 1.4 to 2.7 mm. The number of circular units 23 is preferably 6 to 10.

[0016]

The thickness of components 21, which constitute circular units 23 located in the two edge parts of stent 10, is preferably the $\frac{3}{5}$ to $\frac{4}{5}$ of the thickness of components 21, which constitute circular units 23 located in the center part of stent 10, more practically, about 0.05 to 0.07 mm.

[0017]

As the material for the stent substrate, it is preferable to use the one with certain biocompatibility. Examples of the material include stainless steel, tantalum or tantalum alloy, platinum or platinum alloy, gold or gold alloy and cobalt or cobalt-base alloy. As an example of stainless steel, it is preferable to use SUS316L which has excellent corrosion resistance.

[0018]

The type of stent shown in Figures 2 and 3 can be manufactured by processing the pipe made of the above described materials by using a laser-processing method. After the final shape of a stent is made, it is preferable to anneal said stent. By annealing the stent, the flexibility and plasticity of the stent as a whole are improved and the placement of the stent into distorted blood vessels is improved. As a result, after the stent is expanded, the force to restore the pre-expanded shape of the stent can be decreased. Especially, after the stent is expanded within distorted blood vessels, the force to restore the linear shape of the stent can be decreased. Consequently, the physical stimulation given to the distorted blood vessel wall can be decreased and the contributing factor for the repeated stenosis can be decreased. The stent is annealed in an inactive gas ambient (for example, argon gas) so that no oxidized film is formed on the surface of the stent and after the stent is heated at 200 °C, it is preferable that said stent is slowly cooled. After the stent is shaped, it may be plated with precious metals such as gold and platinum.

/4

[0019]

A balloon-expandable stent is described above, but the present invention is not limited to this stent and can be applied to a self-expandable stent and the like.

[0020]

The stent of the present invention can be manufactured by using the device shown in Figures 4 and 5. Figure 4 is a longitudinal sectional view of the device and Figure 5 is its transverse sectional view. This device repeatedly performs ion implantation based on plasma and a coating process based on plasma.

[0021]

The air of vacuum container 31 is discharged by air displacement pump 32 and an inactive gas such as argon gas or hydrogen gas is introduced into vacuum container 31 from gas source 33. Rotating axis 35 supported by bearing 34 is inserted to the bottom part of vacuum container 31 and holder 36 is mounted on the upper edge of said rotating axis. Rotating axis 35 is rotated by motor 37. Tubular stent substrate 11 is placed on and rotated by holder 36. Arc evaporation sources 39, which have cathodes 38 made of carbons, are placed in five locations of vacuum container 31 so that said arc evaporation sources surround stent substrate 11. Arc power supply sources 40, which supply arc-discharge voltage, and switches 41, which turn on/off the application of the arc-discharge voltage, are placed between each arc evaporation sources 39 and vacuum container 31 which also functions as the anode. Furthermore, bias power supply source 42, which applies negative pulsing bias voltage to substrate 11 based on the voltage of vacuum container 31, and switch 43, which turns on/off the application of the pulsing bias

voltage, are placed between vacuum container 31 and rotating axis 35.

[0022]

To manufacture the stent of the present invention, negative direct current arc-discharge voltage V_A is applied from arc power supply sources 40 to arc evaporation sources 39 based on the voltage of vacuum container 31, and at the same time, negative pulsing bias voltage V_B is applied from bias power supply source 42 to stent substrate 11 based on the voltage of vacuum container 31. Figure 6(A) shows the waveform diagram of direct current arc-discharge voltage V_A and Figure 6(B) shows the waveform diagram of pulsing bias voltage V_B .

[0023]

The DLC film is coated on the stent substrate by using the above described device in the following manner: When an arc-discharge voltage is applied from arc power supply sources 40 to arc evaporation sources 39, an arc discharge is generated. While direct current arc-discharge voltage V_A is applied, the arc discharge in each arc evaporation source 39 is maintained and plasma 50 containing carbon ions is generated in the vicinity of each cathode 38 which is made of carbons. Under this condition, when a negative pulsing bias voltage is applied from pulsing bias power supply source 42 to stent substrate 11, the carbon ion implantation to stent substrate 11 is alternated with the laying-up of the DLC films on said stent

substrate. In other words, during the period when pulsing bias voltage V_b is applied (pulse width is W), carbon ions are extracted at an accelerated rate through the plasma sheath, which is formed along the surface of stent substrate 11, and said carbon ions are implanted to the surface of stent substrate 11 in the vertical direction. By this carbon ion implantation, carbon ion implantation layer (boundary layer) 12 is formed on the surface of stent substrate 11. During the period when pulsing bias voltage V_b is not applied, carbon ions are accumulated on carbon ion implantation layer 12 thereby forming DLC film 13.

[0024]

As described above, since the carbon ion implantation is alternated with the DLC film coating process and the layers are laminated, the adhesive strength of the DLC film is improved and the peeling resistance is increased. Furthermore, since a plurality of arc evaporation sources are arranged so that they surround stent substrate 11 and plasma spreads to the space in the vicinity of the cathodes, it is possible to implant carbon ions from the surrounding of stent substrate 11. As a result, it is possible to implant carbon ions not only to the outer surface of the stent substrate having three-dimensionally complex shape, but also to the inner surface of said stent substrate.

[0025]

The pulsing bias voltage of Figure 6(B) is preferably -5 kV to -200 kV, or more preferably, -30 kV to -125 kV. Also, by appropriately setting the pulse width of the pulsing bias voltage, it is possible to apply higher negative bias voltage to stent substrate 11 without causing breakdown. From this perspective, the pulse width is preferably 10 μ s to 10 ms, or more preferably, 10 μ s to 100 μ s. The frequency is preferably 100 Hz to 10 kHz, or more preferably, 100 Hz to 200 kHz.

[0026]

Here, when a thick DLC film is created in one process, free carbons are generated in the vacuum container, which are ingested into the DLC film or easily attached to the surface. To prevent generation of free carbons, it is preferable to laminate DLC films with desirable thickness several times and create multilayered DLC films. In other words, thin DLC films are created in one process and then, as shown in the right side of Figures 6(A) and (B), by controlling switches 41 and 43 and turning off the application of the direct current arc-discharge voltage and pulsing bias voltage, the ion implantation and the DLC film coating process are interrupted. Then, the ion implantation and the DLC film coating process are resumed. That is, it is preferable that the process of forming the DLC films and the process of interrupting the formation of the DLC films are repeated several times. Here, the entire thickness of DLC film

13 is preferably 0.1 to 2 μm , or more preferably, 0.5 to 1 μm . This is because, if the entire thickness of DLC film 13 is more than 2 μm , the stent is easily peeled off when it is expanded. Furthermore, the process of forming, and stopping the formation of, the DLC films is repeated 2 to 10 times, or preferably, 5 to 10 times, thereby creating multilayered DLC film. Even in the case where, after the formation of the DLC films is stopped, it is resumed, carbon ions are implanted. Therefore, the adhesiveness of each layer of the DLC film is excellent.

[0027]

[Effect of the Invention]

As described above in detail, in the stent of the present invention, a carbon ion implantation layer is formed on the surface of the stent substrate and a DLC film is formed on said carbon ion implantation layer. Therefore, the adhesiveness of the DLC film is excellent and it is possible to prevent peeling of the DLC film when the stent is expanded.

/5

Furthermore, according to the present invention, the DLC film has a low content of free carbons and can be formed both on the outer surface and the inner surface of the stent substrate. As a result, it is possible to provide a stent with excellent biocompatibility and antithrombotic property.

[Brief Description of the Drawings]

[Figure 1]

Figure 1 is a cross-sectional view illustrating the surface state of the stent of the present invention.

[Figure 2]

Figure 2 is a front view of the stent of the present invention.

[Figure 3]

Figure 3 is a development view of the stent of the present invention.

[Figure 4]

Figure 4 is a longitudinal sectional view of the device which is used for manufacturing the stent of the present invention.

[Figure 5]

Figure 5 is a transverse sectional view of the device which is used for manufacturing the stent of the present invention.

[Figure 6]

Figure 6 is a waveform diagram of a direct current arc-discharge voltage and a waveform diagram of a pulsing bias voltage.

[Explanation of the Codes]

10: stent

11: stent substrate

12: carbon ion implantation layer

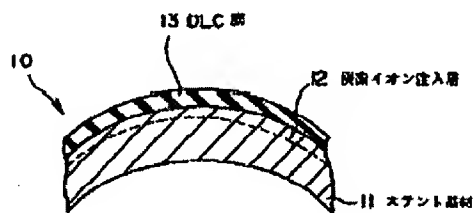
13: diamond-like carbon film

21: component

22: connecting part

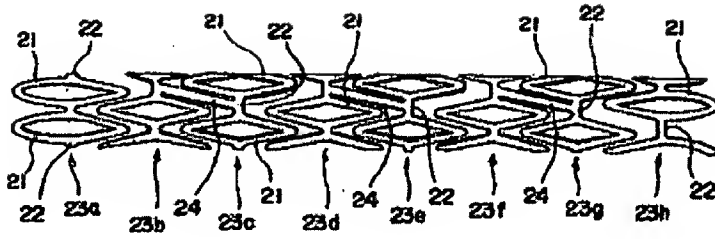
- 23: circular unit
- 24: connecting part
- 31: vacuum container
- 32: air displacement pump
- 33: gas source
- 34: bearing
- 35: rotating axis
- 36: holder
- 37: motor
- 38: cathode
- 39: arc evaporation source
- 40: arc power supply source
- 41: switch
- 42: bias power supply source
- 43: switch

[Figure 1]

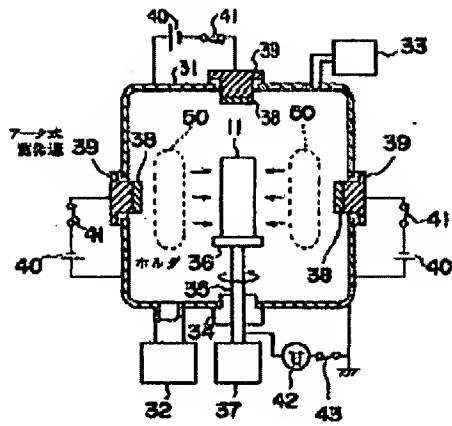


- 13: DLC film
- 12: carbon ion implantation layer
- 11: stent substrate

[Figure 2]



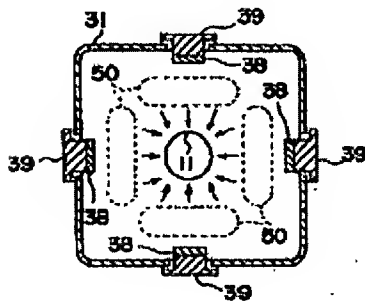
[Figure 4]



39: arc evaporation source

36: holder

[Figure 5]



[Figure 3]

